

10/049377

PCT/FR 00 / 02 265

R E P U B L I Q U E F R A N C A I S E



REC'D 18 SEP 2000	
WIPO	PCT

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 11 AOUT 2000

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

DOCUMENT DE PRIORITÉ
PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE

26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS Cédex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04
Télécopie : 01 42 93 59 30



REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

Confirmation d'un dépôt par télécopie ☐
Cet imprimé est à remplir en lettres capitales

DB 540a W/170299

DATE DE REMISE DES PIÈCES 12 AOÛT 1999		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL 9910433		Mr Tarek SARRAF ELF ATOCHEM S.A. Département Propriété Industrielle Cours Michelet - la Défense 10 92091 PARIS LA DEFENSE	
DÉPARTEMENT DE DÉPÔT 75 75 INPI PARIS		n° du pouvoir permanent références du correspondant téléphone AM 1518/TS/AJ 0149008187	
DATE DE DÉPÔT 12 AOÛT 1999			
2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle			
<input checked="" type="checkbox"/> brevet d'invention <input type="checkbox"/> demande divisionnaire <input type="checkbox"/> demande initiale			
<input type="checkbox"/> certificat d'utilité <input type="checkbox"/> transformation d'une demande de brevet européen <input type="checkbox"/> brevet d'invention <input type="checkbox"/> certificat d'utilité n°			
Établissement du rapport de recherche <input type="checkbox"/> différé <input checked="" type="checkbox"/> immédiat			
Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance <input type="checkbox"/> oui <input type="checkbox"/> non			
Titre de l'invention (200 caractères maximum) POLYACRYLATES BIODEGRADABLES POUR LA DETERGENCE			
3 DEMANDEUR (S) n° SIREN <input type="text"/>		code APE-NAF <input type="text"/>	
Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination ELF ATOCHEM S.A.		Forme juridique S.A.	
Nationalité (s) Française			
Adresse (s) complète (s) 4 & 8 cours Michelet 92800 PUTEAUX		Pays FRANCE	
En cas d'insuffisance de place, poursuivre sur papier libre <input type="checkbox"/>			
4 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs <input type="checkbox"/> oui <input checked="" type="checkbox"/> non Si la réponse est non, fournir une désignation séparée			
5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES <input type="checkbox"/> requise pour la 1ère fois <input type="checkbox"/> requise antérieurement au dépôt ; joindre copie de la décision d'admission			
6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE			
pays d'origine	numéro	date de dépôt	nature de la demande
7 DIVISIONS antérieures à la présente demande n° date n° date			
8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (nom et qualité du signataire) Tarek SARRAF		SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION SIGNATURE APRÈS ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI	

La loi n°778-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

DÉSIGNATION DE L'INVENTEUR

(si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

DEPARTEMENT DES BREVETS

26bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 Paris Cédex 08

AM 1518

Tél. : 01 53 04 53 04 - Télécopie : 01 42 93 59 30

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

99 10 4 3 3

TITRE DE L'INVENTION :

POLYACRYLATES BIODEGRADABLES POUR LA DETERGENCE

LE(S) SOUSSIGNÉ(S)

ELF ATOCHEM S.A.
4 & 8 cours Michelet
92800 PUTEAUX
FRANCE

DÉSIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique)

Mr BOUTEVIN Bernard
2 rue Anselme Mathieu
34090 MONTPELLIER
FRANCE

Mr LEPETIT Jean
Résidence CHappe - Bâtiment 7
13190 ALLAUCH
FRANCE

Mr GANCET Christian
4 rue de la Digue
64140 LONS
FRANCE

Mme PIRRI Rosangela
Chemin Romas et Passades
64121 MONTARDON
FRANCE

Mr GUYOT Bernard
2022 rue du Parc des Sports
77170 BRIE-COMTE-ROBERT
FRANCE

NOTA : A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance) lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.

Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire

Le 12 août 1999



Tarek SARRAF

DOCUMENT COMPORTANT DES MODIFICATIONS

[illegible]

POLYACRYLATES BIODEGRADABLES POUR LA DETERGENCE

L'invention se rapporte au domaine de la détergence et en particulier aux compositions détergentes biodégradables. Elle décrit plus particulièrement des polymères biodégradables contenant des branches à base de polyacrylates.

De manière générale, les compositions détergentes font intervenir un certain nombre de produits chimiques. Ceux-ci doivent être biodégradables pour ne pas nuire à l'environnement. Traditionnellement, les compositions détergentes et les agents de nettoyage contiennent des phosphates. Ceux-ci sont très efficaces et relativement non toxiques, cependant ils provoquent l'eutrophisation des milieux aquatiques naturels.

Les phosphates ont été en partie remplacés dans les formulations pour la détergence par des polymères tels que les polyacides acryliques ou les copolymères à base d'acide acrylique et d'anhydride maléique.

Bien que les polyacrylates utilisés actuellement ne posent pas ce problème, leur absence de biodégradabilité rapide provoque une accumulation dans le milieu naturel (Swift, polymer Degradation and Stability 45, 215 - 231, 1994).

On ne connaît pas de toxicité associée à priori à ces polymères, mais leur effet à long terme est incertain, et cette incertitude a contribué à la mise en place de nombreux travaux de recherche destinés à améliorer leur biodégradabilité.

Il est clairement établi que les polymères hydrophiles, comme l'alcool polyvinylique sont rapidement dégradés par les micro-organismes (Macromol. Chem. Phys. 196, 3437, 1995). Il est également connu que les polyacides acryliques de masse moyenne en poids inférieur à 1000 présentent une meilleure biodégradabilité que leurs homologues supérieurs (Swift, Ecological Assesment of Polymer 15, 291 - 306, 1997).

EP 0497611 décrit la préparation de terpolymères biodégradables et des compositions les contenant. Ces terpolymères sont à base d'acétate de vinyle, d'acide acrylique et d'anhydride maléique. Ils présentent des masses moyennes en poids inférieurs à 20 000.

US 5318719 décrit une nouvelle classe de matériaux biodégradables basée sur le greffage de polymères contenant des fonctions acides sur un support biodégradable à base de polyoxyalkylène.

D'autres travaux indiquent que les chaînes comportant des hétéroatomes sont plus facilement dégradées que les chaînes carbonées. Ainsi, US 4923941 décrit des copolymères biodégradables contenant des fonctions acides carboxyliques et des hétérocycles, ainsi que les compositions de détergents les contenant.

La demanderesse a maintenant trouvé une solution efficace de préparation de polymères biodégradables pour la détergence.

Ces polymères biodégradables constituant l'un des objets de l'invention sont constitués par des polymères acryliques hydrophiles porteurs de fonctions carboxyliques, dont la structure est caractérisée par un coeur biodégradable (A) auquel sont rattachées au moins deux chaînes polycarboxyliques (B) par des liaisons (C) dégradables par hydrolyse ou par coupure oxydative. Ces polymères sont également caractérisés par le fait que chaque chaîne polycarboxylique a un degré de polymérisation lui conférant une bonne biodégradabilité, et conférant à l'ensemble de bonnes propriétés fonctionnelles vis-à-vis de la composition détergente.

Ces structures jouent donc leur rôle de "builder" pendant la durée d'un cycle de détergence, mais du fait du pH élevé du milieu lessiviel, subissent progressivement une hydrolyse alcaline de leurs fonctions hydrolysables (C), qui libère les polymères acryliques (B). La partie résiduelle éventuellement non-hydrolysée, subira dans un deuxième temps une hydrolyse enzymatique par les estérases ou les protéases bactériennes, actives dans le milieu naturel. In fine, seul subsistera le coeur, facilement biodégradable, et les polymères (B) dont la faible masse moléculaire autorisera une rapide dégradabilité.

Les polymères de l'invention répondent à la structure générale suivante :

Coeur (A)—[—liaison sécable (C)—X—polymère acrylique hydrophile (B)]_n

Dans laquelle n est un nombre entier compris entre 2 et 10, X est un atome bivalent tel que le soufre.

Le cœur A selon l'invention est généralement une molécule biodégradable ramifiée ou pouvant donner naissance à au moins deux ramifications, choisies dans le groupe contenant le pentaérythritol, le triméthylol propane, l'éthylène glycol.

5 Le polymère B est soit un polyacide acrylique, soit un polymère contenant l'acide acrylique et au moins un monomère choisi dans le groupe contenant : les monomères carboxyliques insaturés autres que l'acide acrylique, l'anhydride maléique, les monomères vinyliques ou acryliques ou les monomères diéniques tels que l'isoprène ou le butadiène.

10 B a généralement une masse moyenne en poids comprise entre 100 et 2000.

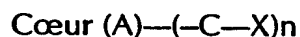
La fonction C liant le polymère B au cœur biodégradable est une liaison fragile hydrolysable par voie alcaline ou enzymatique telle qu'une liaison ester, amide, thioester ou thioamide ou sécable par oxydation chimique ou
15 biologique telle qu'une double ou triple liaison.

Les polymères biodégradables de l'invention peuvent être préparés de différentes manières. Avantageusement ils sont préparés de la manière suivante :

On prépare dans un premier temps la séquence B—X en prenant garde à
20 la terminer avec une fonction réactive, par polymérisation radicalaire du (ou des) monomère(s)

en présence d'un agent de transfert réactif, en l'occurrence un mercaptan. Ensuite, on fait réagir la séquence fonctionnalisée avec le cœur A. Les quantités respectives en A et B sont définies de manière à avoir le nombre de branches
25 souhaitées.

Une autre variante de synthèse consiste à modifier dans un premier temps le cœur de manière à préparer :



et à polymériser ensuite le (ou les) monomère(s) de façon à former
30 directement le polymère B sur le cœur biodégradable.

Les exemples décrits plus loin illustrent parfaitement le mode de préparation des polymères biodégradables de l'invention.

La biodégradabilité des polymères préparés est évaluée de la manière suivante :

Evaluation de la dégradabilité et des propriétés des polymères.

L'évaluation du niveau de dégradation obtenue est faite par chromatographie liquide dans les conditions suivantes :

Colonne	:	TSK 3000 Tosohaas
Eluant	:	H ₃ CCOONa 0,1 M
Débit	:	0,5 ml/min.
10 Injection	:	25 μ l après filtration à 0,22 μ
Détection	:	Réfractomètre différentiel
Acquisition données	:	Peaknet Dionex

L'étalonnage de la colonne est réalisé grâce à des étalons de polyacrylates (Polymer Laboratories).

La dégradabilité du polymère dans les conditions du test est mesurée par le déplacement du pic observé en chromatographie liquide vers les masses moléculaires plus faibles.

Ce déplacement est quantifié à travers un indice de dégradabilité I_{1000} , défini de la façon suivante :

- Masse initiale du polymère : M_i
- 25 - Masse finale du polymère : M_f
- Nombres de coupures : $n_c = \frac{M_i}{M_f} - 1$
- Degré polymérisation initial : $dp = \frac{M_i}{M_{mono}}$
- avec M_{mono} : masse du monomère "moyen"
- Indice de dégradabilité : $I_{1000} = \frac{n_c}{dp} \times 1000$

30 soit : $I_{1000} = \left(\frac{M_i}{M_f} - 1 \right) \times \frac{M_{mono}}{M_i} \times 1000$

1 - Dégradation alcaline

L'échantillon de polymère est mis en solution dans un tampon borate pH 12 0,08 M à raison de 10 mg de polymère pour 10 ml de solution tampon.

5 Chaque essai est ensuite mis sous agitation magnétique dans un bain thermostaté à la température voulue pendant un temps déterminé.

L'analyse est réalisée par chromatographie liquide (voir précédemment) directement sur un prélèvement du milieu réactionnel après neutralisation par HCl 0,1 M, à raison de 1 ml de HCl pour 1 ml de prélèvement.

10

2 - Dégradation microbiologique

Test de respiration : méthode de Warburg

L'évaluation de la respiration de *C tropicalis* sur un polyacrylate s'effectue dans des fioles de Warburg (contenance totale de 3 ml) comprenant 1,3 ml de
15 tampon phosphate 0,1 M pH 6, 1 ml de suspension de levure (environ 3 mg poids sec) et 0,5 ml de polyacrylate à 1,12 g.l⁻¹ (concentration finale de 200 ppm).

Des tests témoins sont effectués en parallèle :

- 20 - une fiole ne contenant que du tampon phosphate (2,8 ml) permet de mesurer les variations de pression atmosphérique,
- la respiration endogène est mesurée dans une fiole ne contenant que du tampon phosphate (1,8 ml) et la suspension de levure (1 ml),
- la respiration due à des contaminants éventuellement présents dans la
25 solution d'acrylate est également évaluée par un test comprenant l'acrylate (0,5 ml) et le tampon phosphate (2,3 ml),
- les fioles sont soumises à agitation dans un bain-marie à 30°C,
- les mesures de variation de pression dues à l'apparition de CO₂, révélateur du métabolisme de l'acrylate par la levure, sont effectuées
30 toutes les 15 minutes.

Test d'assimilation : cultures de flores complexes sur polyacrylate

Ces cultures sont mises en oeuvre sur un milieu minéral classique
 (MgSO₄ 7H₂O 3 g ; CaCl₂ 2H₂O 0,1 g ; NaCl 1 g ; FeSO₄ 7H₂O 0,1 g ;
 5 ZnSO₄ 7H₂O 0,1 g ; CoCl₂ 0,1 g ; CuSO₄ 5H₂O 10 mg ; AlK(SO₄)₂ 12 H₂O
 10 mg ; H₃BO₃ 10 mg ; Na₂MoO₄ 2H₂O 2 mg ; q.s.p. 1 litre d'eau distillée)
 associé à du tampon phosphate 0,1 M pH 7 dans les proportions 2/98. Le
 polyacrylate testé est à une concentration finale de 500 ppm.

Les boues de la station d'épuration* sont diluées au tiers dans du tampon
 10 phosphate 0,1 M, pH 7, avec 100 mg.l⁻¹ d'échantillon de polyacrylate à tester,
 puis la culture est repiquée sur un milieu à 500 mg.l⁻¹ de polyacrylate à tester.
 Les fioles sont incubées à 30°C dans des tubes de Monod sous agitation
 transversale et repiquées au bout d'une semaine. Les cultures se poursuivent
 alors pendant 30 jours dans les mêmes conditions.

15

* Station d'épuration de Trets, Var, France.

3 - Evaluation de l'aptitude à la complexation du calcium

Le principe de ce test consiste à mesurer l'aptitude d'un polymère donné à
 20 empêcher la formation d'un précipité de CaSO₄ à partir de sulfate de sodium et
 de chlorure de calcium.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans la limiter.

25

- Exemples

1 - Synthèse des poly-télomères en phase solvant

Dans un ballon bicol de 100 ml muni d'un réfrigérant et d'une arrivée
 d'azote, on introduit 50 ml de THF (tétrahydrofuranne), l'acide acrylique,
 30 l'agent de transfert multifonctionnel et l'AIBN (Azo bis-isobutyronitrile).

Le mélange réactionnel est dégazé par une succession de cycles de vide et
 d'azote, puis placé dans un bain d'huile thermostaté à 70°C. La polymérisation

se déroule en batch à reflux du solvant (THF). Après 12 heures de réaction, les mélanges réactionnels sont concentrés à l'évaporateur rotatif puis précipités dans l'éther éthylique, filtrés (fritté n°5), et séchés à l'étuve sous vide (5.10^{-2} bar) pendant un minimum de 6 heures.

5 Le tableau ci-dessous précise les natures et les quantités des réactifs :

Référence	Ac. acrylique Quantité, g	Agent de transfert	Agent de transfert quantité, g	AIBN quantité, g	Mn
BG104	11,52	4RSH	2,44	0,27	2 876
BG106	5,76	4RSH	2,44	0,13	1 459
CL17	5	2RSH	0,46	0,11	1 841
CL19	5	4RSH	1,08	0,12	2 187
CL35	5	3RSH	1,03	0,23	1 733

4RSH = PETTMP = pentaérythritol-tétrakis-(3-mercaptopropionate)

3RSH = TMPTMA = triméthylol-propane-tris-(2-mercptoacétate)

10 2RSH = EGBTG = éthylène-glycol-bis-mercptoacétate

Les structures obtenues sont les suivantes :

Référence	Nombre de branches	Structure	n
BG104	4	$\text{—C—}(\text{CH}_2\text{OCOCH}_2\text{CH}_2\text{S}(\text{CH}_2\text{CHCOOH})_n\text{H})_4$	8
BG106	4	$\text{—C—}(\text{CH}_2\text{OCOCH}_2\text{CH}_2\text{S}(\text{CH}_2\text{CHCOOH})_n\text{H})_4$	4
CL19	4	$\text{—C—}(\text{CH}_2\text{OCOCH}_2\text{CH}_2\text{S}(\text{CH}_2\text{CHCOOH})_n\text{H})_4$	5
CL17	2	$\text{—}(\text{CH}_2\text{OCOCH}_2\text{S}(\text{CH}_2\text{CHCOOH})_{20})_2$	-
CL35	3	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{—C—}(\text{CH}_2\text{OCOCH}_2\text{S}(\text{CH}_2\text{CHCOOH})_{10})_3 \\ \end{array}$	-

15 BG104 et 106 ainsi que CL19 sont construits sur le penta-érythritol-tétramercpto-propionate.

CL17 est construit sur le glycol-dimercaptoacétate.

CL35 est construit sur le triméthylolpropane-trimercaptoacétate.

2 - Dégradation alcaline des polymères

5

Hydrolyse alcaline : pH12, 40 °C

Echantillon	M_i (à $t = 0$)	M_f (à $t = 120$ min.)
BG104	3180	1400
CL17	1850	1600
CL19	1980	1350
CL35	1570	1350

Hydrolyse alcaline : pH12, 60 °C

Echantillon	M_i (à $t = 0$)	M_f (à $t = 180$ min.)
BG104	3180	1300
CL17	1850	1500
CL19	1980	1300
CL35	1570	1360

10

Ces résultats indiquent qu'il y a bien diminution de la masse moléculaire sous l'action de l'hydrolyse alcaline, en particulier pour le poly-télomère BG104.

3 - Dégradation microbiologique

15

Le poly-télomère BG104 a été évalué en dégradation microbiologique dans les conditions décrites précédemment. Deux types de résultats ont été obtenus :

a - *Test de respiration (méthode de Warburg)*

20

Le poly-télomère BG104 a par ailleurs été utilisé comme substrat carboné pour des cultures de *Candida tropicalis* comparativement à du glucose témoin facilement métabolisé, et à un polyacrylate de référence.

25

Les valeurs de respiration sont les suivantes :

Substrat	Nature	Respiration $\mu\text{l O}_2/\text{h.mg}$ de cellules
Glucose	-	17,3
BG104	voir précédemment	3,1
Norasol 4500	homopolymère ac. acrylique	0

Comparativement à un polyacrylate standard qui ne provoque aucune
 5 respiration, le poly-télomère BG104 présente un taux spécifique de respiration
 proche de 18 % de celui du glucose, ce qui indique une nette augmentation de
 la biodégradabilité.

b - Test d'assimilation

10 Le poly-télomère BG104 a été utilisé comme substrat carboné pour des
 cultures de micro-organismes issus de boues de stations d'épuration, et analysé
 en chromatographie liquide de façon comparative après 15 jours de culture.

L'analyse des résultats indique que 27 % du poly-télomère a été dégradé
 par la flore complexe présente dans le milieu de culture. Le lavage de la
 15 biomasse par une solution saline appropriée ne révèle aucune trace de
 polymère, preuve qu'il y a bien eu dégradation, et non pas simple adsorption
 du polymère.

4 - Aptitude à la complexation du calcium

Deux solutions aqueuses sont préparées à partir d'eau distillée, pour
 20 contenir les sels suivants :

Solution A : $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 64,9 g/l + MgCl_2 0.5g/l

Solution B : Na_2SO_4 62,7 g/l

Dans un flacon de 500 ml, on introduit 400 ml d'eau distillée à laquelle
 on ajoute 50 ml de solution A, progressivement, en agitant, et ensuite 50 ml de
 25 solution B. Dans un flacon servant de témoin, on n'ajoute plus rien, tandis que
 dans les autres flacons, on ajoute une certaine quantité d'agent antitartre. Au
 temps $t = 0$, après homogénéisation des solutions, on prélève quelques ml de
 solution et on y dose le calcium et le magnésium. Les flacons sont bouchés puis

laissés au repos pendant 7 jours. On prélève alors quelques ml de liqueur surnageante et on redose le calcium et le magnésium.

La concentration des ions est mesurée par spectrométrie d'émission à l'aide de la technique ICP (Inductively Coupled Plasma).

5

Tableau de résultats :

Réf.	ppm	Teneur en Ca ²⁺ en ppm à t=0	Teneur en Ca ²⁺ en ppm à t=7 jours
	0,1	1 650	1 050
BG104	0,2	1 620	1 560
	0,4	1 600	1 610
	0,1	1 680	990
BG106	0,2	1 650	1 290
	0,4	1 640	1 610
	0,1	1 550	1 450
CL17	0,2	1 600	1 650
	0,4	1 650	1 700
	0,1	1 500	1 400
CL19	0,2	1 600	1 650
	0,4	1 600	1 650
	0,1	1 700	1 350
CL35	0,2	1 650	1 650
	0,4	1 600	1 650
	0,1	1660	960
Norasol 4500	0,2	1640	1450
	0,4	1670	1630
Témoin		1660	900

Interprétation :

10

A 0,1 ppm de polyacrylate, tous les composés sont meilleurs que le composé de référence avec le classement suivant :

Norasol 4500 < BG106 < BG104 < CL35 < CL19 < CL17

15

A 0,2 ppm de polyacrylate tous les composés sauf le BG106 sont meilleurs que le composé de référence avec le classement suivant :

BG106 < Norasol 4500 < BG104 < CL35 = CL19 = CL17

A 0,4 ppm de polyacrylate tous les composés y compris le composé de référence inhibent totalement la formation de CaSO_4 sauf le BG106 avec le classement suivant :

5 BG106 < Norasol 4500 = BG104 = CL35 = CL19 = CL17

REVENDECATIONS

1. Polymères polycarboxyliques hydrophiles à dégradabilité améliorée répondant à la structure générale suivante :

5 COEUR(A)-[LIAISON FRAGILE-(C)-X-CHAÎNE POLYCARBOXYLIQUE (B)]_n
constituée d'un coeur biodégradable (A) auquel sont rattachées des chaînes polycarboxyliques (B) par des liaisons (C) facilement dégradables par hydrolyse alcaline ou enzymatique, ou par coupure oxydative, X est un agent de transfert.

10

2. Polymères hydrophiles selon la revendication 1 caractérisés en ce que le nombre de branches n est compris entre 2 et 10.

15

3. Polymères hydrophiles selon la revendication 1 ou 2 caractérisés en ce que les chaînes polyacryliques sont des homopolymères d'acide acrylique dont le degré de polymérisation est inférieur ou égal à 20.

20

4. Polymères hydrophiles selon la revendication 1 ou 2 caractérisés en ce que les chaînes polyacryliques sont des copolymères d'acide acrylique et d'autres monomères tels que des monomères carboxyliques insaturés, de l'anhydride maléique, des monomères vinyliques ou acryliques ou des monomères diéniques tels que l'isoprène ou le butadiène, dont le degré de polymérisation est inférieur ou égal à 20.

25

5. Polymères hydrophiles selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce que le lien (X) entre la molécule comportant une liaison fragile, et la chaîne polycarboxylique est constitué par un atome de soufre.

30

- 5 6. Polymères hydrophiles selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce que la liaison fragile est une liaison hydrolysable par voie alcaline ou enzymatique telle qu'une liaison ester, amide, thioester ou thioamide ou sécable par oxydation chimique ou biologique telle qu'une double ou triple liaison.
7. Polymères hydrophiles selon l'une quelconque des revendications précédentes, construits sur le penta-érythritol-tétramercapto-propionate.
- 10 8. Polymères hydrophiles selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, construits sur le triméthylolpropane-trimercaptoacétate.
9. Polymères hydrophiles selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, construits sur le glycol-dimercaptoacétate.
- 15 10. Utilisation de polymères hydrophiles selon l'une des revendications 1 à 9, dans les compositions pour la détergence.
- 20 11. Polymères hydrophiles selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisés en ce qu'ils sont réticulés par des agents difonctionnels pour former des polymères carboxyliques utilisables comme superabsorbants.

REVENDEICATIONS

1. Polymères polycarboxyliques hydrophiles à dégradabilité améliorée répondant à la structure générale suivante :

5 COEUR(A)-[LIAISON FRAGILE-(C)-X-CHAÎNE POLYCARBOXYLIQUE (B)]_n
constituée d'un coeur biodégradable (A) auquel sont rattachées des chaînes polycarboxyliques (B) par des liaisons (C) facilement dégradables par hydrolyse alcaline ou enzymatique, ou par coupure oxydative, X est un agent de transfert.

10

2. Polymères hydrophiles selon la revendication 1 caractérisés en ce que le nombre de branches n est compris entre 2 et 10.

15

3. Polymères hydrophiles selon la revendication 1 ou 2 caractérisés en ce que les chaînes polycarboxyliques sont des homopolymères d'acide acrylique dont le degré de polymérisation est inférieur ou égal à 20.

20

4. Polymères hydrophiles selon la revendication 1 ou 2 caractérisés en ce que les chaînes polycarboxyliques sont des copolymères d'acide acrylique et d'autres monomères tels que des monomères carboxyliques insaturés, de l'anhydride maléique, des monomères vinyliques ou acryliques ou des monomères diéniques tels que l'isoprène ou le butadiène, dont le degré de polymérisation est inférieur ou égal à 20.

25

5. Polymères hydrophiles selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés en ce que le lien (X) entre la molécule comportant une liaison fragile, et la chaîne polycarboxylique est constitué par un atome de soufre.

30

